

REC'D 21 SEP 2001

WIPO PCT

PCT/JP01/06724

06.08.01

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-244026

出 願 人

Applicant(s):

三井化学株式会社

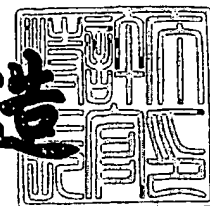
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3078757

特 2 0 0 0 - 2 4 4 0 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A647

【提出日】 平成12年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 21/35

【発明の名称】 近赤外吸収分析方法および製造制御方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 三谷 敏治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 鶴岡 正己

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 三好 保男

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067839

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳原 成

【電話番号】 03-3436-4700

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004477

特2000-244026

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010773

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 近赤外吸収分析方法および製造制御方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数個の標準試料について近赤外領域を含む分析領域の吸収スペクトルを得、

上記分析領域に含まれるスペクトルから、間隔をおいて選択される選択波長について、標準試料の平均強度（標準平均強度）および標準偏差を算出してデータベース化し、

分析試料について上記分析領域の吸収スペクトルを得、

得られた吸収スペクトルをデータベースと比較し、

上記選択波長における分析試料の吸収スペクトルの強度（分析強度）の標準平均強度に対する偏差（分析偏差）を求めることを特徴とする近赤外吸収分析方法。

【請求項 2】 分析強度の標準平均強度に対する偏差（分析偏差）が、データベース化された標準試料の標準偏差に基づいて決められる許容値の範囲内かどうかを判定する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 分析領域が 800 nm ～ 2500 nm である請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 分析領域が 400 nm ～ 2500 nm である請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 選択波長の間隔が 10 nm 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 選択波長の間隔が 2 nm 以下である請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 吸収スペクトルが微分処理したものである請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 吸収スペクトルが 2 次微分処理したものである請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 複数の種類の標準試料をそれぞれ複数個用いて、種類ごとに標準平均強度および標準偏差を算出してデータベース化する請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 0】 複数の分析試料について吸収スペクトルを得、選択波長における分析試料の平均強度（分析平均強度）の標準平均強度に対する偏差を求める請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の方法により製造工程から得られる分析試料を分析し、

分析試料の吸収スペクトルの分析偏差が許容値の範囲外の分析強度を示す波長を含む場合、

範囲外の分析偏差を示す波長を、予めデータベース化した製造情報と対比して制御データを得、

得られた制御データを製造工程に入力して許容値の範囲内の製品が得られるように制御することを特徴とする製造制御方法。

【請求項 1 2】 データベース化された製造情報が、選択波長に対応する成分情報である請求項 1 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は分析試料が合格品としての許容範囲に入るかどうかを判定するための近赤外吸収分析方法（近赤外分光分析方法）、およびその方法を用いる製造制御方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

化学品、食品、農産物等の分析方法として近赤外吸収分析があり、この方法により成分、特性等を分析し、製造工程の運転制御が行われている。化学工業の分野においては、化学品の製造を制御する際、原料、溶媒、水分、中間品、製品、副生物等を近赤外分析により分析し、その測定値に基づいてプラント制御を行うことが提案されている。従来の近赤外吸収分析方法は、特定領域の近赤外スペクトルを測定し、このスペクトルに含まれる特定の波長の吸光度の組合せから、予め作成した検量線に基づいて目的とする成分、特性等が算出され、測定値（予測値）が求められている。

## 【0003】

近赤外スペクトルの特徴は、特定の成分について特定の性状、特定の測定条件では特定の吸収スペクトルが得られるが、濃度、粒度、温度等の特性ないし条件が変化すると、吸収ピークの高さや位置が変化することがあり、また共存成分の吸収ピークとの干渉により異なるスペクトルが得られることがある。このように近赤外スペクトルには複数の成分の情報が含まれており、このようなスペクトルから統計的手法により検量線（相関式）を作成し、この検量線に基づいて分析が行われる。

## 【0004】

検量線作成は所定の組成、特性を有する標準試料を複数個採取して一般分析と近赤外分析を行い、線形重回帰分析（MLR）、部分的最小二乗法（PLS）等の統計的手法によって相関式が求められている。近赤外スペクトルは多数の吸収ピークが現れるが、あまり多くの説明変数（使用波長）を用いると、検量線がオーバーフィッティング（過剰適合）となって信頼性が下がるため、説明変数は通常MLRでは2～5、PLSでは10前後とされている。

## 【0005】

近赤外領域の800～2500nmの波長領域を使って成分濃度、物性値を求める方法として、現在使用している分析装置、物性測定装置で得られた結果と相関のある近赤外スペクトル波長を選択して相関式を求め、近赤外法の予測値を求める手法が一般的である。ところが近赤外領域は800～2500nmとされるが、このような広範囲の波長領域から2～5あるいは10前後の波長を選択し、検量線を作成して予測値を得ても、あくまで限られた波長での情報に過ぎない。このためサンプル（プロダクト）の全容或いは微妙な変化を把握することは困難である。特に、検量線を作成できないケースでは有効な方法とは言えない。

1. サンプルの濃度、物性変化が少ないケース

2. サンプルが経時変化をするケース

上記については、検量線を作成することが困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、検量線を用いることなく、簡単な方法により精度よく分析を行うことができる近赤外吸収分析方法を提案することにある。

本発明の他の課題は、上記により得られる分析結果に基づいて、簡単な操作により精度よく製造工程の制御を行うことができる製造制御方法を提案することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は次の近赤外吸収分析方法および製造制御方法である。

(1) 複数の標準試料について近赤外領域を含む分析領域の吸収スペクトルを得、

上記分析領域に含まれるスペクトルから、間隔をおいて選択される選択波長について、標準試料の平均強度（標準平均強度）および標準偏差を算出してデータベース化し、

分析試料について上記分析領域の吸収スペクトルを得、

得られた吸収スペクトルをデータベースと比較し、

上記選択波長における分析試料の吸収スペクトルの強度（分析強度）の標準平均強度に対する偏差（分析偏差）を求めることを特徴とする近赤外吸収分析方法

(2) 分析強度の標準平均強度に対する偏差（分析偏差）が、データベース化された標準試料の標準偏差に基づいて決められる許容値の範囲内かどうかを判定する上記（1）記載の方法。

(3) 分析領域が800nm～2500nmである上記（1）または（2）記載の方法。

(4) 分析領域が400nm～2500nmである上記（3）記載の方法。

(5) 選択波長の間隔が10nm以下である上記（1）ないし（4）のいずれかに記載の方法。

(6) 選択波長の間隔が2nm以下である上記（5）記載の方法。

(7) 吸収スペクトルが微分処理したものである上記（1）ないし（6）のいずれかに記載の方法。

(8) 吸収スペクトルが2次微分処理したものである上記(7)記載の方法

(9) 複数の種類の標準試料をそれぞれ複数個用いて、種類ごとに標準平均強度および標準偏差を算出してデータベース化する上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の方法。

(10) 複数の分析試料について吸収スペクトルを得、選択波長における分析試料の平均強度(分析平均強度)の標準平均強度に対する偏差を求める上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の方法。

(11) 上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の方法により製造工程から得られる分析試料を分析し、

分析試料の吸収スペクトルの分析偏差が許容値の範囲外の分析強度を示す波長を含む場合、

範囲外の分析偏差を示す波長を、予めデータベース化した製造情報と対比して制御データを得、

得られた制御データを製造工程に入力して許容値の範囲内の製品が得られるように制御することを特徴とする製造制御方法。

(12) データベース化された製造情報が、選択波長に対応する成分情報である上記(11)記載の方法。

#### 【0008】

本発明の近赤外吸収分析方法では、まず複数個の標準試料から近赤外領域を含む分析領域の吸収スペクトルを得る。標準試料は合格品とされる試料を種類ごとに複数個用いて、それぞれの吸収スペクトルを得る。ここで種類とは、製造の銘柄ごとに決められる組成、物性等の違いにより分類されるもので、これらの違いに応じて製造条件も異なる。本発明では複数の種類の標準試料をそれぞれ複数個用い、それぞれにつき吸収スペクトルを得るのが好ましい。標準試料の数は多いほど正確な分析が行えるが、一般的には1種類につき20～30個程度とすることが出来る。

#### 【0009】

分析領域は近赤外領域の場合800～2400nmであるが、その一部でもよ



く、また近赤外領域の他に可視光領域および／または遠赤外領域を含んでいてもよい。可視光領域および近赤外領域を含む場合400～2400nmとすることができる。近赤外領域は試料の成分、物性等の情報を含むが、可視光領域は色に関する情報を含んでおり、製品の色に関する分析および制御を行う場合は可視光領域を含むのが好ましい。吸収スペクトルはこのような分析領域につき連続的に吸収強度を測定して形成するのが好ましいが、次に述べる選択波長の吸収強度を測定して吸収スペクトルを形成してもよい。

## 【0010】

本発明ではこうして得られる吸収スペクトルから、間隔をおいて選択される選択波長について平均強度（標準平均強度）および標準偏差を算出してデータベース化する。選択波長の間隔は10nm以下、好ましくは2nm以下とすることができる。このような選択波長は分析領域の全領域にわたって選択するのが好ましいが、不要部分がある場合にはその部分を省略することもできる。標準平均強度は種類ごとに各選択波長における複数の標準試料の吸収スペクトルの強度を好ましくは代数的に平均化して求め、標準偏差は標準平均強度に対する各強度の偏差から計算により求められる。

## 【0011】

このような標準平均強度と標準偏差の算出は、標準仕様から得られる原スペクトルから直接行ってもよいが微分処理、特に2次微分処理したスペクトルから算出するのが好ましい。近赤外吸収スペクトルは水分等の影響でベースラインが長波長側で上昇し、また複数のピークが重なって表示されるが、微分処理したスペクトルはベースラインがフラット化して水平方向となる。特に2次微分処理したスペクトルはピークが反転するが、小ピークが強調され、重なった複数のピークが分離して表示されるので好ましい。このような微分処理したスペクトルを用いて平均強度および標準偏差を求め、これらをコンピュータに入力してデータベース化する。このようなデータベースは標準試料の種類ごとに作成する。

## 【0012】

このようにして得られたデータベースを用いて分析試料の分析を行う。分析試料は製造工程等で得られる試料であり、この分析試料を分析するため、特に分析

試料が合格品であるかどうかを判定するために分析領域について吸収スペクトルを得、このスペクトルとデータベースとを比較する。この場合、前記選択波長における分析試料の吸収スペクトルの強度（分析強度）の標準平均強度に対する偏差（分析偏差）を求める。この場合、分析偏差がデータベース化された標準偏差（ $\sigma$ ）に基づいて決められる許容値（例えば $\sigma$ 、 $2\sigma$ または $3\sigma$ ）の範囲内かどうかを判定し、範囲内であれば合格、範囲外であれば不合格とすることができる。

#### 【0013】

分析試料は1個だけ採取して分析を行ってもよく、複数個採取して分析を行ってもよい。後者の場合、個々にデータベースと比較してもよいが、選択波長について平均強度を求め、これを標準平均強度と比較することができる。また標準試料について微分処理した吸収スペクトルについて標準平均強度および標準偏差を求めてデータベース化した場合には、分析試料の吸収スペクトルについても微分処理（2次微分処理を含む）した吸収スペクトルについて強度を比較する。

#### 【0014】

上記のように分析試料の吸収スペクトルの強度とデータベースとを比較し、分析領域に含まれる評価領域における吸収スペクトルの分析偏差が許容値例えば $3\sigma$ の範囲内であれば合格品、範囲外であれば不合格品と判定することができる。評価領域は分析領域と同じであってもよいが、一部であってもよい。例えば分析領域として可視光領域から近赤外領域にわたって吸収スペクトルを得る場合でも、可視光領域は評価対象とせず、近赤外領域のみを評価対象とすることができる。評価領域における評価の仕方は任意に決めることができる。例えば特定の波長について1回の範囲外の発生でも不合格にしてもよく、また複数の分析試料について測定し、範囲外の発生率が所定%以上のときに不合格にするなど、分析の目的に応じて決めることができる。範囲内か範囲外かの判定は吸収スペクトルの強度と許容値を単独に比較するだけでもよいが、偏差値等の等価の数値を求めてそれをデータベースと比較してもよい。

#### 【0015】

吸収スペクトルの吸収ピークは分析試料の組成、物性等の情報を表しているか

ら、許容値の範囲外の強度を示す波長を含む場合、範囲外の強度（分析偏差）を示す波長を予めデータベース化した製造情報と対比して制御データを得、得られた制御データを製造工程に入力して許容値の範囲内の製品を得られるように製造工程の制御を行うことができる。例えば許容値の範囲外の波長が特定の成分に関するものである場合、その波長の強度が許容値の範囲外であるということはその成分が標準値より多いか少ないかを示している。従ってその場合にはその成分量を減少させるか、あるいは増加させるような制御データを製造工程に入力して、許容値の範囲内の吸収スペクトルが得られよう製造工程を制御することができる。また不要な副生物が生成する場合も、その副生物の量が許容値を越える場合に、その副生物が生成しない条件とするための制御データを得、これを製造工程に入力することができる。製品の物性、その他の条件の場合も同様である。

## 【 0 0 1 6 】

上記のような製造情報は予めデータベースとしてコンピュータに入力しておく。近赤外吸収スペクトルの吸収ピークは組成、物性等の種々の製造条件の情報を表示している。吸収スペクトルは種々の条件を複合的に表示しているが、特定の条件、例えば特定の成分の情報も複数の吸収ピークの組合せとして表示される。これらの吸収ピークの波長につき、制御データをデータベース化しておく、分析試料について許容値の範囲外の異常ピークが得られた場合に、その異常ピークの波長をデータベースと比較すると、どの製造条件に関する異常であるかが判定できる。この場合どの製造条件かとともに、正常に戻すための制御データを入力しておく、そのまま制御データを製造工程に入力して製造工程を正常に復帰させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

上記の近赤外吸収分析方法および製造制御方法では、分析試料の構成成分、物性等の個々の分析または制御要素について検量線を作成してそれぞれを定量する必要はなく、分析領域の選択波長についてその吸光度をデータベースと比較して許容値の範囲内か範囲外かの判定をするだけで、合格または不合格の判定をすることができ、またその結果に基づいて制御を行うことにより製造工程を正常に復帰させることができる。この場合、個々の成分、物性等定量を行う必要がないの

で分析または制御のための操作が簡素化するとともに、精度が問題となる検量線を用いないので、分析精度は高くなり、検量線の補正も不要となる。標準試料としては従来の一般分析法により合格品とされたものを用いることにより、分析精度を高くすることができ、データベースの補完はなくてもよいが、さらに多くの標準試料についてデータベース化することにより分析精度を高くすることが可能である。

【0018】

【発明の効果】

本発明の近赤外吸収分析方法によれば、標準試料の近赤外吸収スペクトルの選択波長の強度の平均値及び標準偏差をデータベース化し、分析試料の吸収スペクトルをデータベースと比較するようにしたので、検量線を用いることなく、簡単な方法により精度よく分析を行うことができる。

また本発明の製造制御方法によれば、上記により得られる分析結果に基づいて、簡単な操作により精度よく製造工程の制御を行うことができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

図1は実施形態の近赤外吸収分析方法および製造制御方法を示すフロー図であり、(A)はデータベース化工程、(B)は製品の分析および製造制御工程を示す。

【0020】

図1(A)のデータベース化工程では、まずステップ1において近赤外吸収分析装置の点検を行う。ステップ2において複数の標準試料の測定を行って、それぞれの標準試料の可視光から近赤外領域に至る分析領域の吸収スペクトルを得、ステップ3においてそれぞれのスペクトルをコンピュータに取り込む。コンピュータではステップ4において選択波長ごとにデータ処理を行って平均強度および標準偏差を求め、これらを記憶してデータベース化する。このデータベース化は製品の銘柄等の種類ごとにそれぞれ複数の標準試料について測定を行い、それぞれの種類毎のデータベースとして保存する。次にステップ5において選択波長に

対応する製造情報をデータベース化する。製造情報としては成分や副生物の近赤外吸収スペクトル特性の変化によるスペクトルの変化の情報、ならびに制御データ等を入力することができる。

## 【 0 0 2 1 】

図 1 (B) の製品の分析および製造制御工程では、まずステップ 1 1 において近赤外吸収分析装置の点検を行う。そしてステップ 1 2 において、製造工程から採取した分析試料の分析領域における吸光スペクトルを測定し、ステップ 1 3 においてデータベースと比較し、標準平均強度との偏差（分析偏差）を求める。そしてその分析偏差がデータベース化された標準偏差から決められる許容値の範囲内のとき正常、範囲外のとき異常と判定する。この場合、分析試料ごとに測定しデータベースと比較してもよいが、製造工程から同時または間隔をおいて複数の分析試料を採取して測定し、測定値を平均化してデータベースと比較してもよい。ステップ 1 4 において正常と判定された場合、すなわち吸収スペクトルの特定の選択波長における強度がデータベース化された許容値、例えば 3 σ の範囲内と判定された場合は、ステップ 1 5 としてプラントアクションなし、すなわち制御操作を行わないでそのままの条件で製造を継続する。

## 【 0 0 2 2 】

ステップ 1 4 で正常でないと判定された場合、すなわち吸収スペクトルの選択波長における強度がデータベース化された許容値、例えば 3 σ の範囲外と判定された場合は、ステップ 1 6 においてその異常を示す波長を検出する。そしてステップ 1 7 においてその波長と製造情報を対比して、その波長が帰属する成分、物性等の制御要素が何であるかを判定する。さらにその異常強度が許容値の範囲より大きいのか、小さいかを判定し、ステップ 1 8 において正常に戻すための制御データを得、制御信号を発生する。この制御信号はステップ 1 9 として製造工程に入力し、制御操作としてプラントアクションを行い、許容値内の製品が得られるように制御を行う。この場合、制御操作は一度に行ってもよく、小刻みに何度も行ってもよく、また継続して行ってもよい。そして正常値に復帰した後はそのままの条件で製造を継続してもよく、また条件を元に戻してもよく、それぞれの制御データによって決定する。

## 【0023】

上記の工程において、選択波長の間隔は10nm以下、好ましくは2nm以下とすることができる。近赤外の波長領域は800nm～2500nmであり、1nm刻みで、説明変数が1700個、2nm刻み説明変数が850個、10nm刻みで170個存在する。例えば800nm～2500nmの波長領域を2nmで分割した場合は、選択波長すなわち説明変数が850個存在することになる。本発明ではこのような選択波長における複数の標準試料の吸収スペクトルを平均化し、標準偏差を求めてデータベース化する。

## 【0024】

標準試料のデータベース化は次のように行われる。

(各波長領域の標準偏差のデータベース化)

$$\text{標準偏差: } \sigma_i = \{(1/N-1) \sum (X_i - \mu_i)^2\}^{1/2}$$

N: 測定回数

$X_i$ : 各波長の強度

$\mu_i$ : 各波長のN回の平均強度(標準平均強度)

$\sigma_i$ : 各波長の標準偏差

(波長に対応する $\sigma_i$ 、 $\mu_i$ をデータベース化)

$\sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \cdots \sigma_n$

$\mu_1 \quad \mu_2 \quad \mu_3 \quad \mu_4 \quad \cdots \mu_n$

## 【0025】

製造工程中から得られる分析試料の各波長における測定値の平均値とデータベースを対比する場合は次のように行われる。

分析偏差:  $X_i - \mu_i$  ( $i: 1, 2, 3, \cdots n$ )

N回測定した各波長の平均強度(分析平均強度):  $x_i$

$x_1, x_2, x_3, \cdots x_n$

データベース上の標準平均強度:  $\mu_i$

分析平均強度と標準平均強度の比較(分析偏差):  $x_i - \mu_i$

$x_1 - \mu_1, x_2 - \mu_2, x_3 - \mu_3, \cdots x_n - \mu_n$

$x_i - \mu_i$ を $\sigma_i$ で除する  $(x_i - \mu_i) / \sigma_i$

## 分析偏差と許容値の比較

許容値が $\sigma$ の場合： $1 \geq (x_i - \mu_i) / \sigma_i$

許容値が $2\sigma$ の場合： $2 \geq (x_i - \mu_i) / \sigma_i$

許容値が $3\sigma$ の場合： $3 \geq (x_i - \mu_i) / \sigma_i$

許容値が $4\sigma$ の場合： $4 \geq (x_i - \mu_i) / \sigma_i$

## 【0026】

分子を構成する原子は対象伸縮振動、非対称伸縮振動、偏角振動をしている。この振動と振動数の同じ光が分子に照射されると、光の一部は分子に吸収され、基底状態から、励気状態となる。励気された原子は赤外領域の吸収の倍音が近赤外領域で観察される。従って近赤外吸収波長には化学的帰属性があり、目的成分に応じて波長を選択できる。しかし、2成分系の試料は希で、殆どは多成分が混在、若しくは反応、重合して別の形態に変化しているのが一般的である。

## 【0027】

吸収波長の化学的帰属性については、官能基に帰属する波長領域はすでに知られているので、これに基づき原料、反応生成物の特徴的な官能基の波長領域をデータベース化する。官能基の波長領域の一例を以下に示す。

OH	第一倍音	1345～1550 nm
	第二倍音	910～1033 nm
NH	第一倍音	1415～1516 nm
	第二倍音	943～1010 nm
CH (脂肪族)	第一倍音	1680～1760 nm
	第二倍音	1120～1173 nm
CH (芳香族)	第一倍音	1615～1665 nm
	第二倍音	1077～1111 nm

## 【0028】

上記実施形態では反応系の生成物を近赤外計で測定したスペクトルを微分処理し、800nm～2500nmの波長領域の2次微分処理した。平均スペクトルをデータベースの平均スペクトルと比較して、所定の標準偏差をプラス・マイナスに外れた波長、波長領域について、官能基のデータベースと比較する。原料、

反応生成物等を特定して、コンピュータを介し、所定の標準偏差の範囲内であるようにプラントを制御する。

【0029】

近赤外計の測定で得られたスペクトルの吸光度は、温度、水分流速等の状況でスペクトルのベースが変動することが判っている。このことは、得られたスペクトルをそのまま用いることは、ベース変動（吸光度変化）により吸光度の値が変化することであり、測定結果に大きく影響を与える。このベースラインの変動の影響を小さく、このスペクトルを微分処理することにより、安定した吸収スペクトル強度を得る事が出来る。

【0030】

スペクトルを微分処理することは、高周波であるノイズを増幅（強調）して、あたかも近赤外の情報として誤って利用することとなる。従って、ノイズレベルは吸光度単位で  $50 \times 10^{-6}$  以下であることが近赤外計の性能としては、必要条件である。

【0031】

シグマ判別法は生産中のプロダクトが過去、正規品として製造された銘柄と同一の製品であるかを判別する手法であり、同一品であれば99.7%の確率で3 $\sigma$ に収束する統計解析法である。正規品と確認された各銘柄の近赤外スペクトルの微分したサンプル20ないし30点をデータベースにして、生産品中のプロダクトを比較する。800～2500nmの波長領域において、ベースとなる標準スペクトルの標準偏差（ $\sigma$ ）の3倍、3 $\sigma$ の範囲から外れる場合は異常と判断する。

【0032】

上記の制御は近赤外計、近赤外計制御用コンピュータとデータ解析用コンピュータより構成される近赤外システムで、一定間隔で測定された近赤外スペクトルを制御用コンピュータを介し、または直接データ解析用コンピュータに取り込み微分処理を行い、定量値、3 $\sigma$ 値を同時もしくは、どちらか一方をCRTに表示する。

【0033】



## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

## 実施例 1

実施例 1 はポリオレフィン樹脂の製造制御の例である。

図 2 は一般分析法により合格品と判定された製品からなる標準試料の近赤外吸収スペクトルであり、(A) は吸光度の原スペクトル、(B) はこれを 2 次微分した 2 次微分スペクトルである。2 次微分スペクトルはフラット化し、吸収ピークが顕著に表示されることがわかる。図 3 は複数個（実施例では 20 個）の標準試料を測定した 2 次微分スペクトルの変動幅を示す。図 4 は図 1 および図 2 で得られた 2 次微分スペクトルをデータ処理して 2 nm 間隔の選択波長の強度の平均値および標準偏差を求めてデータベース化し、平均値を横方向の 0, 0 0 0 の線とし、標準偏差  $\sigma$  の 3 倍の  $3\sigma$  を  $\pm 3, 0 0 0$  の線とし、製造工程から採取した複数（3 個）の分析試料の 2 次微分スペクトルを表示した。図 4 は製造工程が正常に運転されている例を示し、各分析使用の 8 5 0 nm ~ 2 5 0 0 nm のスペクトル各ピークは  $3\sigma$  の範囲内にあり、許容値の範囲内であることを示している。

## 【0 0 3 4】

図 5 は異常値を示す運転例であり、図 4 と同様に製造工程から採取した分析試料について 2 次微分スペクトルを表示したものである。図 6 は原料 A の 2 次微分スペクトル、図 7 は原料 B の 2 次微分スペクトル、図 8 は原料 (C) の 2 次微分スペクトルを示し、これらのスペクトルは製造情報としてデータベース化されている。図 5 における  $3\sigma$  を外れたピークの 1 7 2 6 nm および 2 3 0 3 nm の波長に着目して製造情報のデータベースと比較すると、図 7 の成分 (B) のピークと一致し、成分 (B) が過剰であることが判明する。そこで成分 (B) を少なくするような制御信号を出すことにより、正常状態に復帰した。  $3\sigma$  を外れたピークが不純物に基因するときはその不純物を減少させるような制御信号を出すことにより制御可能であった。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

実施形態の近赤外吸収分析方法および制御方法を示すフロー図である。

【図 2】

実施例における標準試料の近赤外吸収スペクトルである。

【図 3】

実施例における標準試料の 2 次微分スペクトルである。

【図 4】

実施例における標準試料の 2 次微分スペクトルである。

【図 5】

他の実施例における標準試料の 2 次微分スペクトルである。

【図 6】

原料 A の 2 次微分スペクトルである。

【図 7】

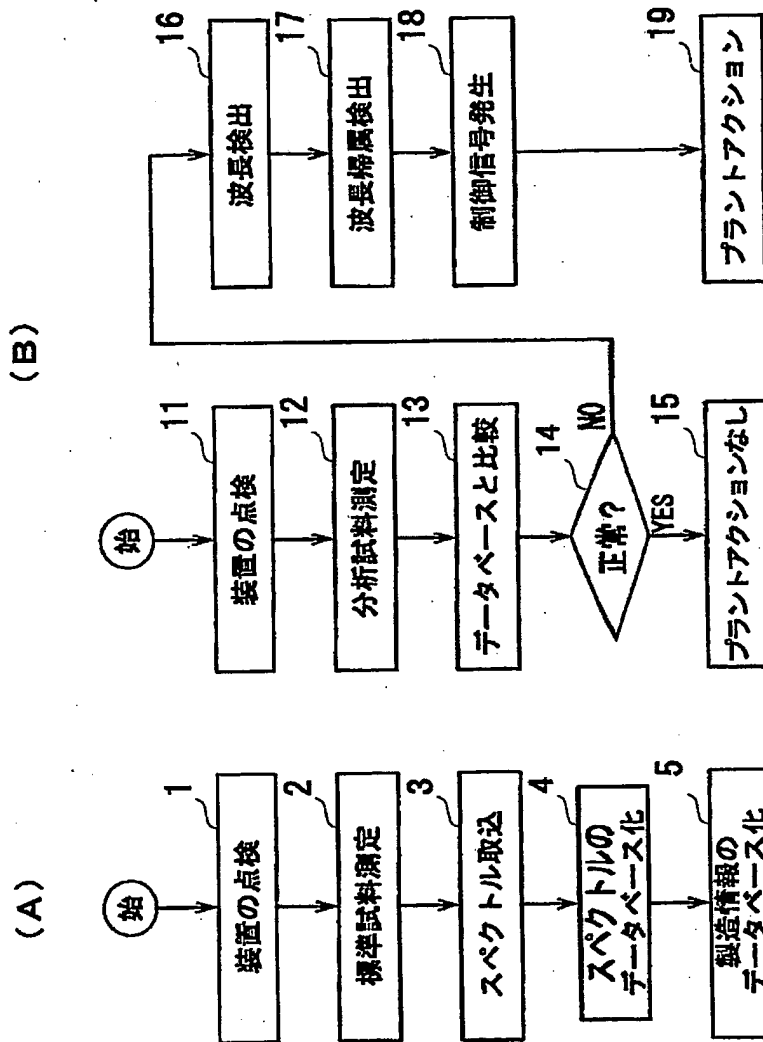
原料 B の 2 次微分スペクトルである。

【図 8】

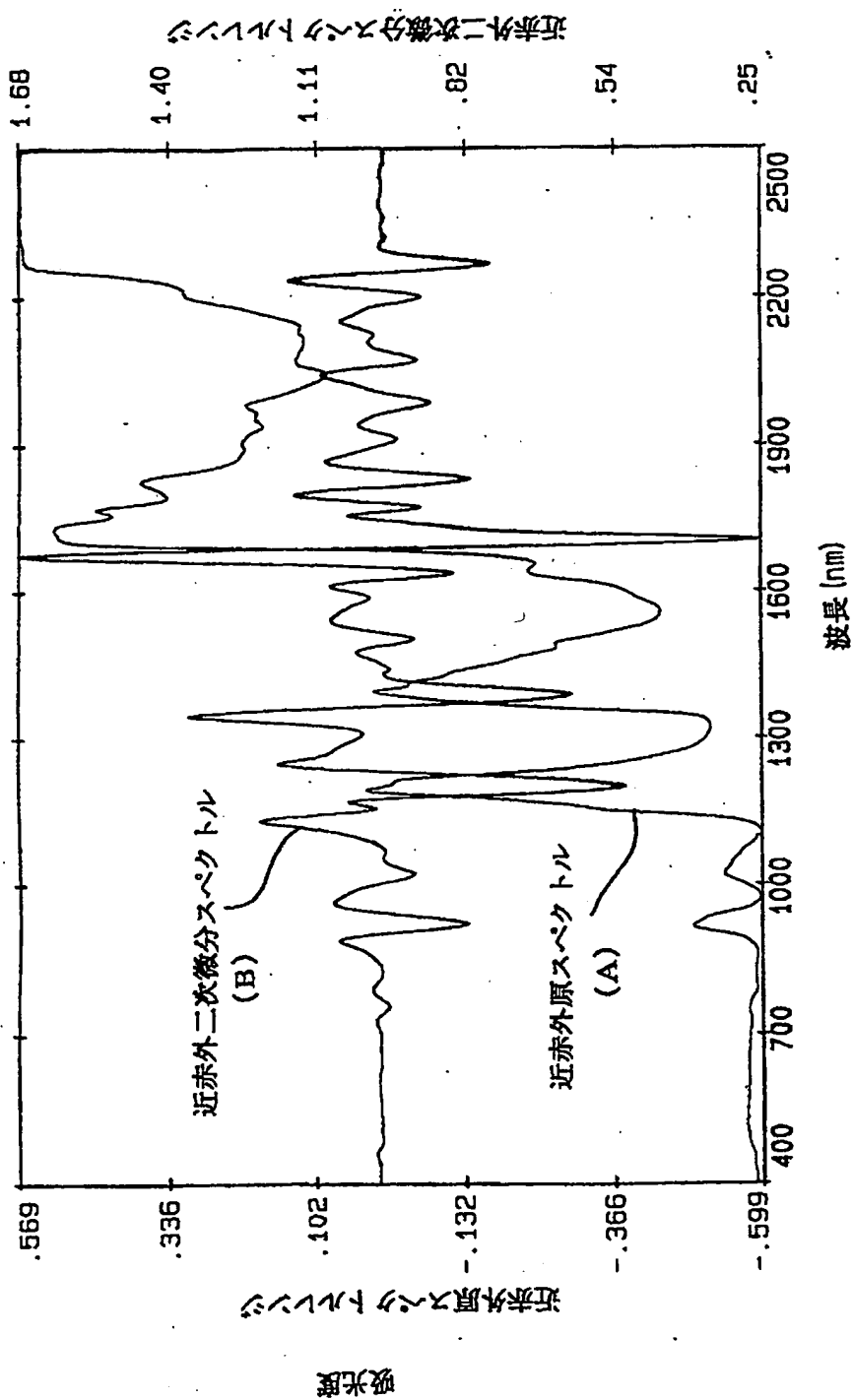
原料 C の 2 次微分スペクトルである。

【書類名】 図面

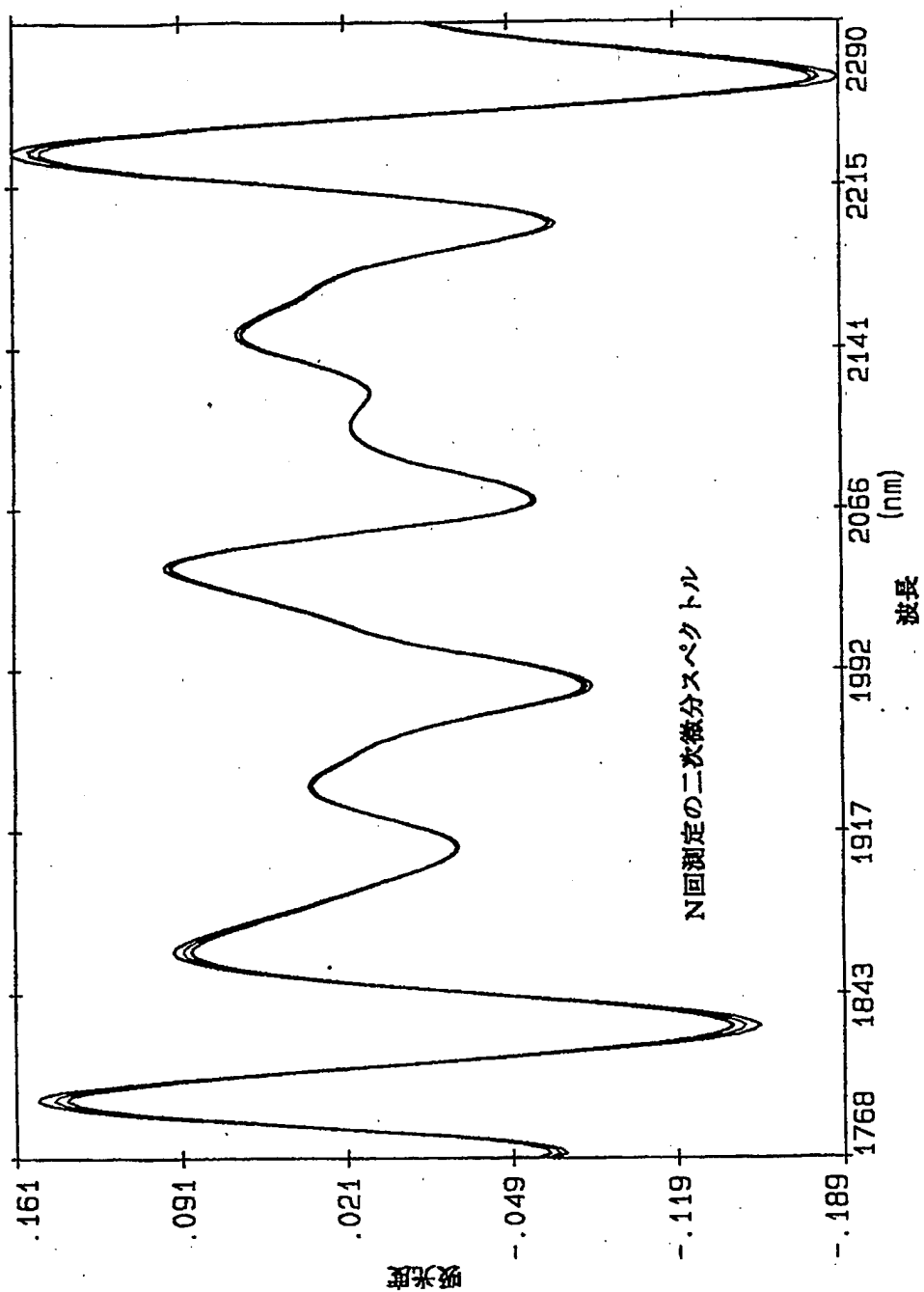
【図1】



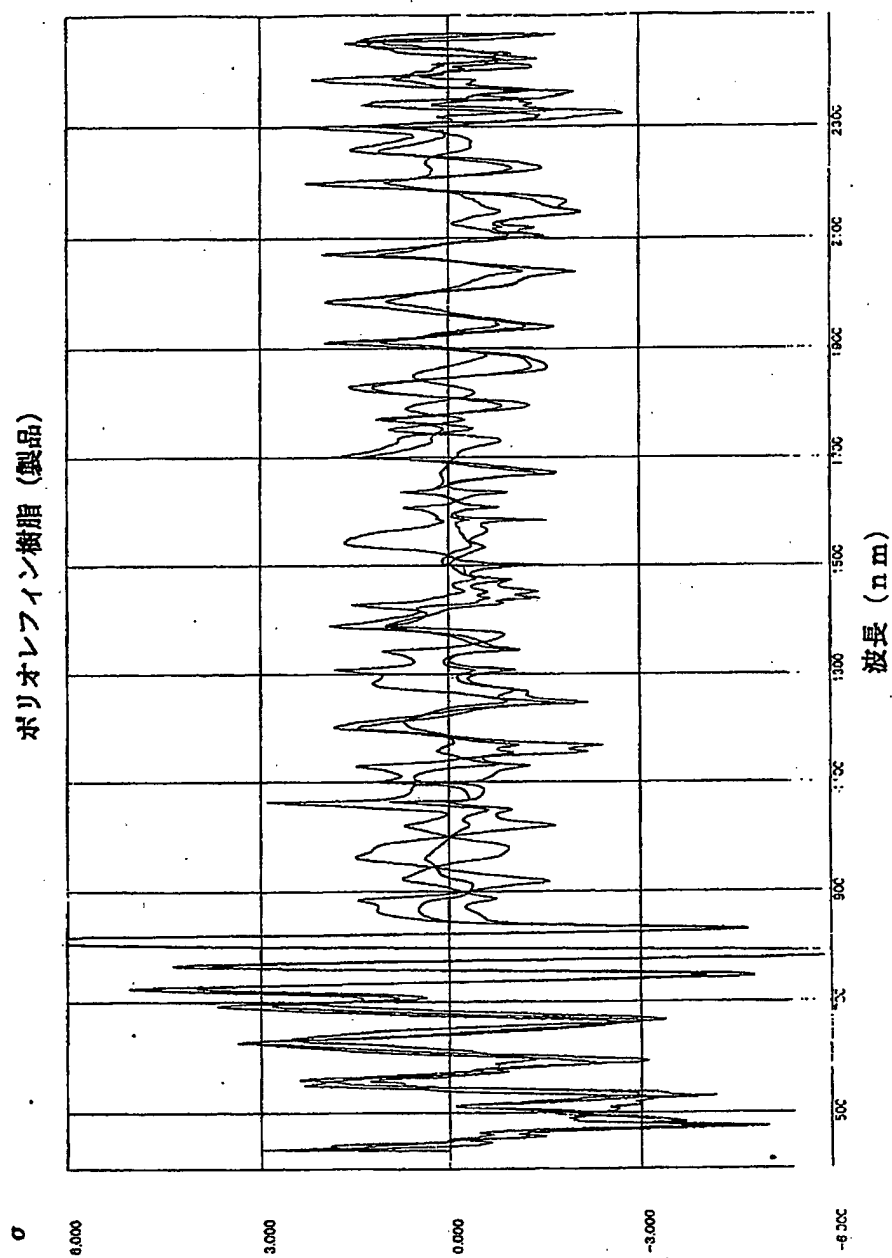
【図2】



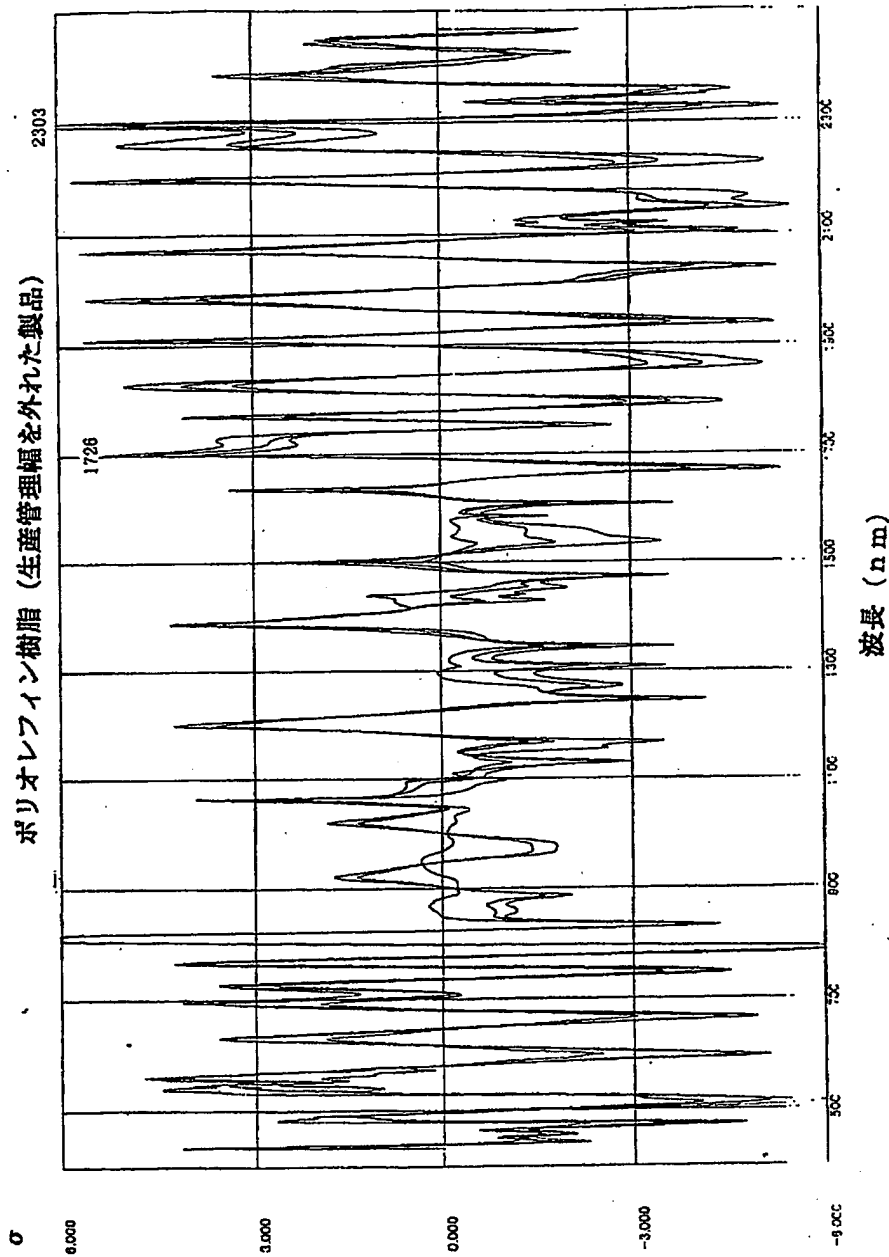
【図3】



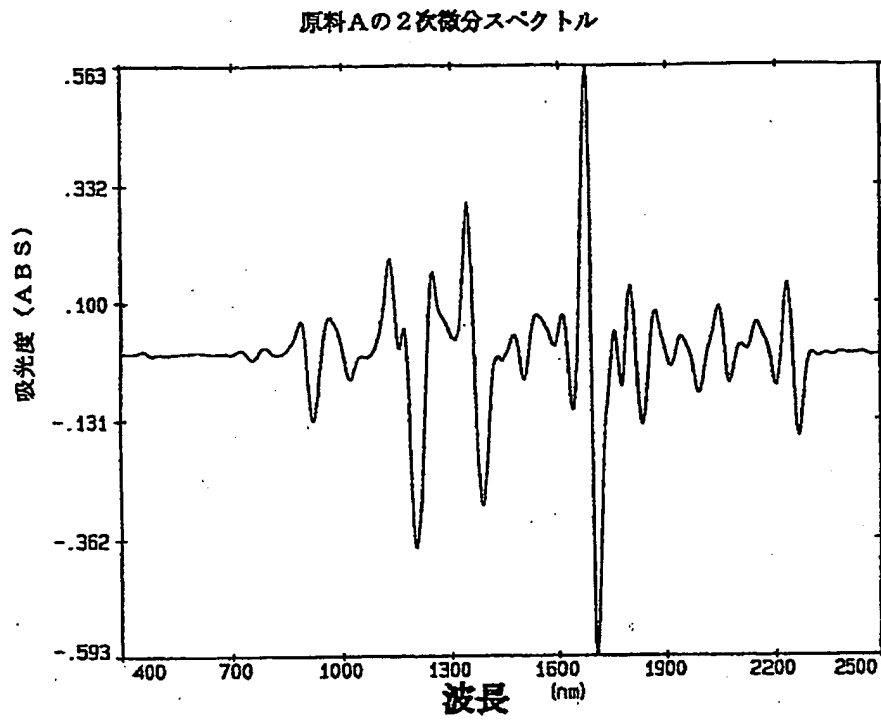
【図4】



【図5】

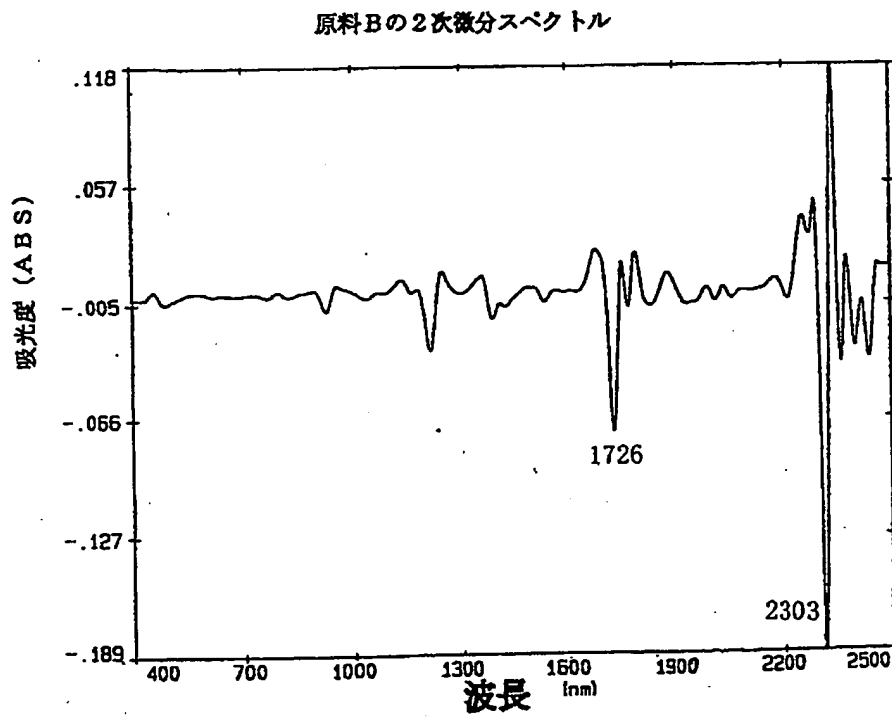


【図6】

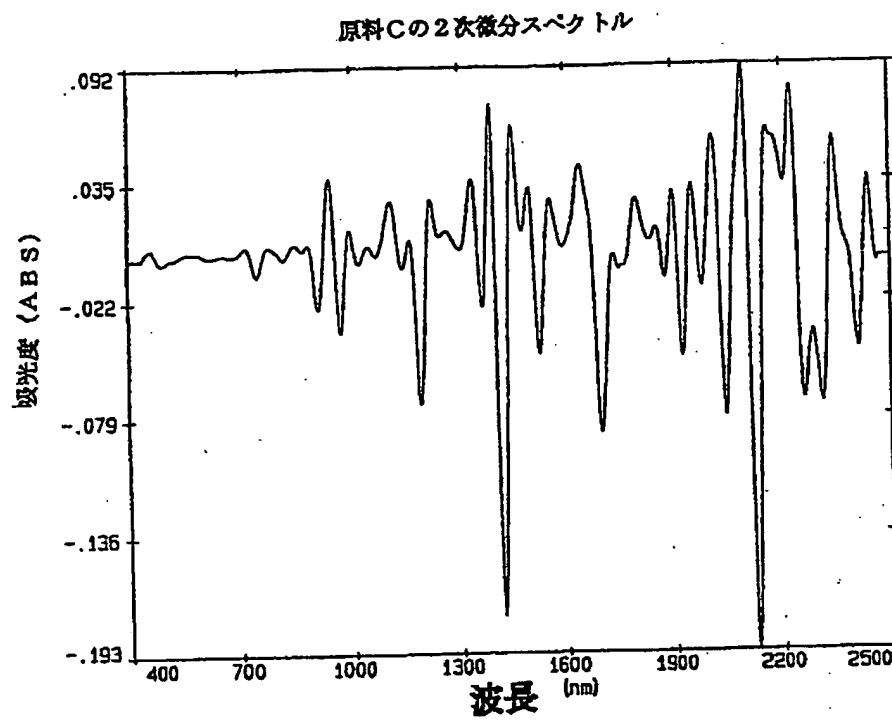




【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な方法により精度よく分析を行うことができる近赤外分析方法、および上記により得られる分析結果に基づいて、簡単な操作により精度よく製造工程の制御を行うことができる製造制御方法を提案する。

【解決手段】 複数の標準試料について近赤外領域を含む分析領域の吸収スペクトルを得、選択波長について平均強度および標準偏差を算出してデータベース化し、分析試料について上記分析領域の吸収スペクトルを得てデータベースと比較し、分析試料の吸収スペクトルの強度が、データベース化された標準試料の標準偏差に基づいて決められる許容値の範囲内かどうかを判定し、許容値の範囲外の強度を示す波長を含む場合、範囲外の強度を示す波長を、予めデータベース化した製造情報と対比して制御データを得、得られた制御データを製造工程に入力して許容値の上記範囲内の製品が得られるように制御する。

【選択図】 図1

特2000-244026

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社